N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :
A.O. 1415

A R T I C L E P R I N C I P A L

recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE des SCIENCES de PARIS

par

Maria Helena ANDRADE E SILVA

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION DES MOLECULES LINEAIRES. APPLICATION A CO_2

Soutenue le 9 Mai 1967 devant la Commission d'examen

MM.	J.P.MATHIEU	Président
	R.DAUDEL	Examinateurs
	G.AMAT	
	C.P.COURTOY	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534914_0016

Ann. Phys., t. 2, 1967, pp. 217-224

MÉMOIRES-THÈSES

LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

(Professeur G. AMAT)

Tour 13, 9, Quai Saint-Bernard, Paris 5e

DÉTERMINATION DES VALEURS NUMÉRIQUES DE LA CONSTANTE ROTATIONNELLE D_{eff} POUR LES MOLÉCULES $C^{12}O_2^{16}$ ET $C^{13}O_2^{16}$ (1)

Par

Mme MARIA HELENA ANDRADE E SILVA

UNIV. LEIDEN BIBL.

INTRODUCTION

Le perfectionnement des techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge pendant la dernière décade a permis d'obtenir pour un grand nombre de molécules des spectres de vibration-rotation à haute résolution pour l'interprétation desquels il faut tenir compte des corrections à l'énergie jusqu'à un ordre élevé. H. H. Nielsen, G. Amat et M. Goldsmith [1], suivis par différents auteurs [2], ont entrepris dès 1956 une étude systématique de ces corrections jusqu'au quatrième ordre. Une telle étude doit être en général complétée par l'étude de problèmes soulevés par chaque modèle particulier et c'est, le plus souvent, en utilisant ces deux méthodes que l'on parvient, pour un type de molécules donné, à une interprétation complète du spectre. Nous avons effectué une étude théorique des spectres de vibration-rotation des molécules linéaires et, en particulier, de la molécule de gaz carbonique CO_2, en utilisant simultanément ces deux approches :

— d'une part, nous avons poursuivi le calcul des coefficients des corrections du quatrième ordre à l'énergie entrepris (2) par J. Ramadier et G. Amat, en calculant [3] les coefficients β_s du terme de correction à la constante de distorsion centrifuge

$$D_v = D_e + \sum_s \beta_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \qquad (1)$$

Nous avons tout d'abord effectué ce calcul pour une molécule linéaire à N atomes en absence de résonances accidentelles ; nous l'avons ensuite étendu au cas d'une molécule présentant une résonance de Fermi entre une vibration non dégénérée et une vibration doublement dégénérée dans le but de déterminer les coefficients β_1, β_2, β_3, relatifs à la molécule CO_2

— nous avons par ailleurs étudié les anomalies observées par C. P. Courtoy [7] dans la structure rotationnelle de la bande chaude $3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ du spectre de la molécule $C^{13}O_2^{16}$. Nous avons montré, en collaboration avec G. Amat [4], que ces anomalies sont dues à une résonance rotationnelle du second ordre.

Dans le présent article nous nous attachons plus spécialement à la dernière partie de notre étude sur les molécules linéaires qui est relative à l'analyse rotationnelle des molécules triatomiques symétriques XY_2 présentant une résonance de Fermi entre les bandes ν_1 et $2\nu_2$ et, en particulier, de la molécule CO_2.

Il est montré dans la référence [8] que l'énergie de vibration-rotation d'une molécule linéaire présentant une résonance de Fermi peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_k = X_k + B_{eff}(X_k)J(J+1) - D_{eff}(X_k)J^2(J+1)^2 + \ldots \qquad (2)$$

où X_k désigne l'énergie vibrationnelle qui tient compte de la résonance de Fermi d'un niveau noté k.

---

(1) Article principal recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences.

Thèse soutenue le 9 mai 1967 devant la Commission d'examen : MM. J. P. MATHIEU, *Président* ; R. DAUDEL, G. AMAT, *Examinateurs*.

N° d'enregistrement au C. N. R. S. : A. O. 1415.

Les résultats obtenus ont été en partie publiés dans les références [3], [4], [5].

(2) Rappelons que J. Ramadier et G. Amat [6] ont calculé, en fonction des paramètres moléculaires, le coefficient H_e du terme en $[J(J+1) - l^2]^3$ de l'énergie du quatrième ordre.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

Pour tenir compte des effets d'ordre élevé observés dans les spectres de vibration-rotation des molécules linéaires nous avons été amenée à calculer les constantes B_{eff} et D_{eff} relatives aux molécules XY_2 en considérant toutes les corrections à l'énergie jusqu'au quatrième ordre. Ce calcul tient compte, en particulier, des éléments matriciels provenant des opérateurs r^3P^2 de l'hamiltonien du troisième ordre [3] et r^2P^4 de l'hamiltonien du quatrième ordre. Nous avons calculé les coefficients δ, δ', β_1, β_2, β_3 de ces éléments matriciels en fonction des paramètres moléculaires : les expressions de β_1, β_2, β_3 ont déjà été publiées dans la référence [3] et celles de δ et δ' sont données dans le premier paragraphe de cet article. Dans le paragraphe suivant nous rappelons les expressions de B_{eff} et D_{eff} qui ont été déterminées dans la référence [5]. Finalement, dans le troisième paragraphe, nous calculons, pour un grand nombre de transitions observées dans les spectres de $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$, les valeurs [4] des différences ΔD_{calc} entre les valeurs de D_{eff} relatives aux niveaux supérieur et inférieur de la transition et comparons ces valeurs ΔD_{calc} aux résultats expérimentaux de Courtoy [7] [10] et de Gordon et McCubbin [11].

1. — Calcul des coefficients δ, δ', β_1, β_2, β_3 relatifs à la molécule linéaire XY_2

La constante δ est le coefficient de la correction rotationnelle du troisième ordre au terme de résonance de Fermi. Cette correction a été étudiée par S. Maes [12] et s'écrit, pour la molécule linéaire triatomique :

$$\left(v_1v_2v_3l_2\mathrm{JM}\left|\frac{{}^{(\alpha\beta)}_{(F)}h_3'}{hc}\right|v_1-1v_2+2v_3l_2\mathrm{JM}\right)=\delta\frac{\left[(v_2+2)^2-l_2^2\right]^{1/2}v_1^{1/2}}{2}\,\mathrm{J(J+1)} \quad (3)$$

où ${}^{(\alpha\beta)}_{(F)}h_3'$, défini dans la référence [12], désigne les termes en r^3P^2 de l'hamiltonien transformé du troisième ordre qui tient compte de la résonance de Fermi.

L'importance de cette correction dans l'analyse vibrationnelle et rotationnelle des molécules $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$ a été soulignée par G. Amat et M. Pimbert [13]. Nous avons calculé dans la référence [14] l'expression de δ en fonction des paramètres moléculaires et obtenu la formule suivante :

$$\begin{aligned}\delta=\frac{B_e^{3/2}}{\sqrt{2}}\Bigg\{&B_e^{1/2}k_{122}\left[\frac{3}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}-\frac{2}{\omega_1}\right)+\frac{4\omega_2}{3(\omega_1+2\omega_2)(\omega_2^2-\omega_3^2)}\right]+4B_e^{1/2}\frac{(\omega_2\omega_3)^{1/2}A}{\omega_3^2-\omega_2^2}+\sqrt{2}k_{111}k_{122}\frac{1}{\omega_1^{3/2}}\left[\frac{7}{3(\omega_1+2\omega_2)}-\frac{27}{6\omega_1}\right]\\&+\sqrt{2}k_{122}^2\frac{1}{6(\omega_1+2\omega_2)}\left[\frac{1}{2\omega_1^{3/2}}-\frac{1}{\omega_1^{1/2}(\omega_1+2\omega_2)}\right]-\frac{2B_e^{1/2}k_{122}}{3}\left[\frac{2}{\omega_1\omega_2}+\frac{3\omega_2^2+\omega_3^2}{\omega_2(\omega_2^2-\omega_3^2)(\omega_1+2\omega_2)}\right]\\&+\frac{B_e^{1/2}}{3}\frac{1}{(\omega_3^2-\omega_2^2)(\omega_2\omega_3)^{1/2}}\left[(\omega_2^2+\omega_3^2)B+2\omega_2\omega_3D\right]+\frac{k_{122}^2}{3\sqrt{2}}\frac{1}{\omega_1^{1/2}}\Bigg[\left(-\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}+\frac{2}{\omega_1}\right)\left(\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}+\frac{13}{2\omega_1}\right)\\&+\frac{1}{2\omega_1}\left(\frac{1}{\omega_1}-\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}\right)-\left(\frac{3}{2\omega_1}-\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}\right)\left(\frac{2}{\omega_1}+\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}\right)\Bigg]-\frac{\sqrt{2}}{3}k_{111}k_{122}\frac{1}{\omega_1^{3/2}}\left(\frac{1}{\omega_1}+\frac{4}{\omega_1+2\omega_2}\right)\\&-4\sqrt{2}k_{1122}\frac{1}{\omega_1^{3/2}}+B_e^{1/2}k_{122}\left[\frac{2(\omega_2^2+\omega_3^2)}{3\omega_2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_2^2-\omega_3^2)}+\frac{3}{\omega_1}\left(\frac{1}{(\omega_1+2\omega_2}+\frac{2}{\omega_1}\right)\right]\\&+2B_e^{1/2}\frac{(\omega_2^2+\omega_3^2)C}{(\omega_2^2-\omega_3^2)(\omega_2\omega_3)^{1/2}}+\frac{\sqrt{2}}{3}k_{111}k_{122}\frac{1}{\omega_1^{3/2}}\left(\frac{37}{2\omega_1}+\frac{7}{\omega_1+2\omega_2}\right)+\frac{\sqrt{2}}{3}k_{122}^2\frac{33\omega_1+62\omega_2}{4\omega_1^{3/2}(\omega_1+2\omega_2)^2}\Bigg\}\end{aligned} \quad (4)$$

où

$$A=2\sqrt{2}B_e^{1/2}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1\omega_3}\right)^{1/2}-\frac{2}{3}k_{133}(\omega_2\omega_3)^{1/2}\left(\frac{2}{\omega_2^2-\omega_3^2}+\frac{1}{\omega_1^2-4\omega_3^2}\right)-\frac{1}{6}k_{122}\left(\frac{\omega_2}{\omega_3}\right)^{1/2}\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}+\frac{1}{12}k_{122}\frac{\omega_2^2+\omega_3^2}{(\omega_3^2-\omega_2^2)(\omega_2\omega_3)^{1/2}} \quad (5)$$

$$B=k_{122}\left(\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}-\frac{2}{\omega_1}\right)\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)^{1/2}+k_{122}\frac{(\omega_2\omega_3)^{1/2}}{\omega_3^2-\omega_2^2}+8k_{133}\frac{\omega_3^2}{\omega_1(4\omega_3^2-\omega_1^2)}\left(\frac{\omega_2}{\omega_3}\right)^{1/2} \quad (6)$$

$$C=2\sqrt{2}B_e^{1/2}\left(\frac{\omega_3}{\omega_1\omega_2}\right)^{1/2}+\frac{1}{2}k_{122}\left[\frac{1}{3(\omega_1+2\omega_2)}\left(\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)^{1/2}+\frac{3(\omega_2\omega_3)^{1/2}}{\omega_2^2-\omega_3^2}\right]-\frac{2}{3}k_{122}\frac{\omega_3}{4\omega_3^2-\omega_1^2} \quad (7)$$

$$D=k_{122}\left[\left(\frac{1}{\omega_1+2\omega_2}+\frac{2}{\omega_1}\right)\left(\frac{\omega_2}{\omega_3}\right)^{1/2}+\frac{\omega_2^2+\omega_3^2}{2(\omega_2\omega_3)^{1/2}(\omega_3^2-\omega_2^2)}\right]+4k_{133}\frac{\omega_1^2-2\omega_3^2}{\omega_1(4\omega_3^2-\omega_1^2)} \quad (8)$$

[3] Notons que r désigne soit la coordonnée normale sans dimensions $q_{s\sigma}$, soit le moment conjugué $p_{s\sigma}$; P désigne l'une des composantes P_x, P_y, P_z du moment angulaire total sur des axes liés à la molécule.

[4] Le calcul des constantes B_{eff} de $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$ à partir de l'expression théorique que nous avons obtenue a été effectué par A. Chédin et Z. Cihla [9].

La constante δ' est le coefficient de l'élément matriciel

$$\left(\varphi_1\varphi_2\varphi_3 l_2 \mathrm{JM}\left|\frac{{}^{(\alpha\beta)}_{(\mathrm{F})}h_3'}{hc}\right|\varphi_1-1\varphi_2+2\varphi_3 l_2\pm 2\mathrm{JM}\right)$$
$$=\delta'[\varphi_1(\varphi_2\pm l_2+2)(\varphi_2\pm l_2+4)]^{1/2}\{[\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)-l(l\pm 1)][\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)-(l\pm 1)(l\pm 2)]\}^{1/2} \quad (9)$$

L'expression, en fonction des paramètres moléculaires, du coefficient δ' relatif à XY_2 a été également calculée dans la référence [14] :

$$\delta'=\frac{B_e^2}{8\sqrt{2}}\left\{-\frac{4}{3\omega_1\omega_2}k_{122}+\frac{1}{3\omega_2^{1/2}\omega_3^{1/2}(\omega_2^2-\omega_3^2)}\right.$$
$$\left.[-2\omega_2\omega_3(\mathrm{D}+6\mathrm{A})+(\omega_2^2+\omega_3^2)(6\mathrm{C}-\mathrm{B})]\right\} \quad (10)$$

où A, B, C, D sont donnés, respectivement, par (5), (6), (7), (8).

Les constantes β_1, β_2, β_3 sont les coefficients de l'élément matriciel

$$\left(\varphi_1\varphi_2\varphi_3 l_2\mathrm{JM}\left|\frac{{}_{(\mathrm{F})}h_{4\mathrm{RB}}^{+}}{hc}\right|\varphi_1\varphi_2\varphi_3 l_2\mathrm{JM}\right)$$
$$=[\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)-l^2]^2\sum_s\beta_s\left(\varphi_s+\frac{g_s}{2}\right) \quad (11)$$

où ${}_{(\mathrm{F})}h_{4\mathrm{RB}}^{+}$, défini dans la référence [3], désigne les termes en $r^2\mathrm{P}^4$ de l'hamiltonien du quatrième ordre deux fois transformé ${}_{(\mathrm{F})}h_4^{+}$.

Le calcul détaillé de β_s est donné dans la référence [14] ; les expressions en fonction des paramètres moléculaires des coefficients β_1, β_2, β_3 relatifs à la molécule XY_2 sont indiquées dans les références [3] et [14].

2. — Détermination de B_{eff} et D_{eff}

Dans la référence [5] sont calculées les expressions des constantes rotationnelles effectives B_{eff} et D_{eff} relatives aux molécules XY_2 et compte tenu de toutes les corrections jusqu'au quatrième ordre.

Pour un niveau X_k affecté par la résonance de Fermi et la résonance du type-l ces constantes s'écrivent :

$$B_{eff}(X_k)=\delta'(X_k) \quad (12)$$
$$D_{eff}(X_k)=D_e-\delta''_{an\,I}(X_k)-\delta''_{an\,II}(X_k)-\delta''_{l\,I}(X_k)-\delta''_{l\,II}(X_k) \quad (13)$$

La comparaison des expressions (12) et (13) avec celles de B_{eff} et D_{eff} obtenues précédemment par Nielsen, Amat et Goldsmith [8] dans un calcul jusqu'au second ordre appelle les remarques suivantes :

— les coefficients δ' et $\delta''_{an\,I}$ qui traduisent l'influence de la résonance de Fermi sur B_{eff} et D_{eff} différent des coefficients notés δ' et δ''_{an} dans la référence [8] par un certain nombre de termes provenant de la correction rotationnelle du troisième ordre au terme de Fermi,

— le coefficient $\delta''_{l\,I}$ qui traduit la correction à D_e due à la résonance du type-l se réduit au coefficient δ''_l donné dans la référence [8] lorsque l'on néglige la correction du quatrième ordre à q^0,

— les coefficients $\delta''_{an\,II}$ et $\delta''_{l\,II}$ qui n'apparaissent pas dans le calcul jusqu'au second ordre représentent : $\delta''_{an\,II}$ la correction due aux coefficients β_s compte tenu de la résonance de Fermi, $\delta''_{l\,II}$ la correction due aux éléments matriciels (9).

Les différents coefficients qui figurent dans les relations (12) et (13) sont explicités dans la référence [5] ; ils dépendent des paramètres moléculaires suivants :

— fréquences normales (5) corrigées $\omega_s'=\omega_s+\Delta\omega_s$ et constantes d'anharmonicité $x_{ss'}$, g_{22} et $y_{ss's''}$,

— constantes rotationnelles à l'équilibre B_e et D_e, coefficients α_s, $\gamma_{ss'}$ et β_s qui traduisent la variation de ces constantes avec les nombres quantiques vibrationnels et coefficient (5) ΔB,

— constante k_{122} du potentiel anharmonique et coefficients λ_s et δ de la correction du troisième ordre au terme de Fermi (6),

— coefficient u de l'élément matriciel (7) non diagonal en φ_s de la forme

$$(\varphi_1\varphi_2\varphi_3 l_2\mathrm{JM}\mid r^6\mid\varphi_1\mp 2\varphi_2\pm 4\varphi_3 l_2\mathrm{JM}),$$

provenant de l'opérateur r^6 de l'hamiltonien du quatrième ordre ${}_{(\mathrm{F})}h_4^{+}$,

— coefficient q_{eff} de l'élément de résonance du type-l,

— coefficient δ' de l'élément matriciel (9).

3. — Détermination des valeurs numériques ΔD pour les molécules $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$ et comparaison avec les résultats expérimentaux

En utilisant les résultats généraux précédents nous avons calculé les valeurs numériques

$$\Delta D_{calc}=D_{eff}(X')-D_{eff}(X'')$$

relatives à un grand nombre de transitions observées dans les spectres de $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$.

A) **Choix des paramètres moléculaires.** — Les valeurs des paramètres moléculaires utilisées dans notre calcul sont indiquées dans le tableau I :

(5) La constante $\Delta\omega_s$ est la somme de deux coefficients provenant des termes r^2 et r^6 de ${}_{(\mathrm{F})}h_4^{+}$; la constante ΔB est la somme de trois coefficients provenant des termes P^4 de ${}_{(\mathrm{F})}h_2'$ et P^2 et $r^4\mathrm{P}^2$ de ${}_{(\mathrm{F})}h_4^{+}$.

(6) Voir, par exemple, référence [12].

(7) G. Amat et M. Pimbert [13] ont les premiers considéré cet élément matriciel dans la matrice de l'énergie.

— les valeurs des constantes vibrationnelles ω'_s, $x_{ss'}$, g_{22}, $y_{ss's''}$, k_{122}, λ_s et u et des constantes rotationnelles B_e, α_1, α_2, α_3 et δ (les constantes $\gamma_{ss'}$ et ΔB étant considérées comme nulles) sont celles déterminées [8] dans l'analyse de Chédin et Cihla [9],

— les valeurs de δ' ont été calculées à partir de l'expression (10),

— la valeur q_{eff} a été déduite des résultats de l'analyse de C. P. Courtoy [7] [10],

— enfin les valeurs de β_1, β_2, β_3 ont été calculées à partir des expressions données dans la référence [3].

niveau X_k et la valeur D_{000} relative au niveau fondamental. Cette valeur ΔD_{calc} est donnée [9] par

$$\Delta D_{calc} = D_{eff}(X_k) - D_{000} = -\delta''_{an\,I}(X_k) - \delta''_{an\,II}(X_k) - \delta''_{l\,I}(X_k) - \delta''_{l\,II}(X_k) - \frac{\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3}{2} \quad (14)$$

Pour évaluer l'importance de la correction à D_{eff} due aux coefficients β_s nous avons aussi calculé les valeurs $^*\Delta D_{calc}$, lorsque ces coefficients β_s, donc $\delta''_{an\,II}(X_k)$, sont considérés comme nuls.

Dans les tableaux II et III qui donnent, respecti-

Tableau I

Paramètres	Valeurs relatives à $C^{12}O_2^{16}$ (en cm^{-1})	Valeurs relatives à $C^{13}O_2^{16}$ (en cm^{-1})	Paramètres	Valeurs relatives à $C^{12}O_2^{16}$ (en cm^{-1})	Valeurs relatives à $C^{13}O_2^{16}$ (en cm^{-1})
ω'_1	$1\,354,26_5$	$1\,354,26_0$	u	$0,01_5$	$0,01_0$
ω'_2	$672,88_0$	$653,73_0$	k_{111}	$-45,36_0$	$-45,36_0$
ω'_3	$2\,396,21_6$	$2\,328,02_4$	k_{122}	$75,49_0$	$73,23_0$
x_{11}	$-3,14_7$	$-3,12_4$	k_{133}	$-249,84_1$	$-245,35_0$
x_{22}	$1,64_5$	$1,54_0$	k_{1111}	$1,70_0$	$1,70_0$
x_{33}	$-12,49_3$	$-11,74_1$	k_{1122}	$-11,94_1$	$-11,54_0$
x_{12}	$-5,41_0$	$-5,19_0$	k_{1133}	$19,78_4$	$19,61_6$
x_{13}	$-19,47_6$	$-19,11_6$	B_e [a]	$39\,159,1.10^{-5}$	$39\,164,0.10^{-5}$
x_{23}	$-12,46_8$	$-11,68_5$	α_1 [a]	$121,31.10^{-5}$	$121,00.10^{-5}$
g_{22}	$-1,46_3$	$-1,39_6$	α_2	$-72,54.10^{-5}$	$-70,00.10^{-5}$
y_{111}	$0,00_5$	$-0,00_6$	α_3	$304,68.10^{-5}$	$297,00.10^{-5}$
y_{122}	$-0,04_8$	$-0,03_5$	δ	$2,5.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$
y_{133}	$0,08_1$	$0,12_0$	δ'	$-0,51.10^{-5}$	$-0,51.10^{-5}$
y_{2ll}	$0,01_1$	$0,01_0$	q_{eff}	$-\frac{1}{4}(63-1,5\nu_3)10^{-5}$	$-\frac{1}{4}(61-1,7\nu_3)10^{-5}$
λ_1	$0,58_7$	$0,42_1$	β_1	$0,02.10^{-8}$	$0,02.10^{-8}$
λ_2	$0,70_1$	$0,65_8$	β_2	$0,24.10^{-8}$	$0,25.10^{-8}$
λ_3	$0,25_5$	$0,27_0$	β_3	$-0,06.10^{-8}$	$-0,05.10^{-8}$

(a) On remarque que les valeurs de B_e et de α_1 données dans ce tableau sont légèrement différentes pour $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$. Ceci provient du fait que les constantes rotationnelles relatives à ces molécules ont été déterminées séparément dans l'analyse rotationnelle préliminaire effectuée par Chédin et Cihla [9].

B) **Comparaison des valeurs théoriques ΔD_{calc} avec les résultats expérimentaux de Courtoy.** — Pour comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux de C. P. Courtoy nous avons été amenée à calculer, pour les différents niveaux étudiés, les différences ΔD_{calc} entre la valeur $D_{eff}(X_k)$ relative au

vement, les résultats pour $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$ nous avons indiqué, pour chaque niveau étudié expérimentalement et noté [10] dans la première colonne, successivement les valeurs de $\delta''_{an\,I}(X_k)$, $\delta''_{an\,II}(X_k)$, $\delta''_{l\,I}(X_k)$, $\delta''_{l\,II}(X_k)$, $^*\Delta D_{calc}$, ΔD_{calc}, ΔD_{obs} et finalement, $^*\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ et $\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$. La valeur $\delta''_{an\,I}(X_k)$ indiquée dans ces

[8] Notons que nous avons calculé pour la molécule $C^{12}O_2^{16}$ la valeur numérique de δ à partir de l'expression (4) et obtenu

$$\delta_{th} = 2,24.10^{-4}\ cm^{-1}$$

en bon accord avec la valeur de Chédin et Cihla indiquée dans le tableau I.

[9] Pour les niveaux, tels que 00^01, 00^03, 01^13, qui ne sont affectés par aucune résonance la valeur de D_{eff} est celle de D_v donnée par la relation (1) ; ΔD_{calc} s'écrit alors

$$\Delta D_{calc} = \sum_s \beta_s \left(\nu_s + \frac{g_s}{2}\right) - \frac{\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3}{2}$$

où ν_s désigne l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels relatifs au niveau isolé étudié.

[10] La notation utilisée pour les niveaux vibrationnels est celle proposée par G. Amat [15].

TABLEAU II

Valeurs [a] *de* $\Delta D = D_{eff}(X_k) - D_{000}$ *pour la molécule* $C^{12}O_2^{16}$.

Niveaux X_k	$\delta''_{anI}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{anII}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{lI}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{lII}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$^*\Delta D_{calc}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{calc} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{obs} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$^*\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	
00^01	—	—	—	—	0	$-0,0_6$	0	0	$-0,0_6$	
00^03	—	—	—	—	0	$-0,2$	$-0,2$	$+0,2$	0	
01^13	—	—	—	—	0	$+0,1$	$-0,2$	$+0,2$	$+0,3$	
$(10^00,02^00)_I$	$+1,8$	$-0,5$	$+0,4$	0	$-2,2$	$-1,9$	$-2,1$	$-0,1$	$+0,2$	
$(10^00,02^00)_{II}$	$-1,8$	$-0,4$	$-0,3$	0	$+2,1$	$+2,3$	$+2$	$+0,1$	$+0,3$	
$(10^01,02^01)_I$	$+1,7$	$-0,4$	$+0,4$	0	$-2,1$	$-1,9$	$-2,1$	0	$+0,2$	
$(10^01,02^01)_{II}$	$-1,7$	$-0,5$	$-0,4$	0	$+2,1$	$+2,4$	$+2,4$	$-0,3$	0	
$(10^03,02^03)_I$	$+1,7$	$-0,3$	$+0,3$	0	$-2,0$	$-1,9$	$-1,5$	$-0,5$	$-0,4$	o [b]
$(10^03,02^03)_{II}$	$-1,7$	$-0,3$	$-0,5$	0	$+2,2$	$+2,3$	$+1$	$+1,2$	$+1,3$	o
$(11^11,03^11)_I$	$+1,2$	$-0,7$	$+0,2$	0	$-1,4$	$-0,9$	$-1,1$	$-0,3$	$+0,2$	
$(11^11,03^11)_{II}$	$-1,2$	$-0,7$	$-0,1$	0	$+1,3$	$+1,8$	$+1,4$	$-0,1$	$+0,4$	
$(12^{2c}1,04^{2c}1)_I$	$+1,1$	$-1,0$	$-1,2$	$+0,2$	$-0,1$	$+0,7$	$+0,5$	$-0,6$	$+0,2$	o
$(12^{2c}1,04^{2c}1)_{II}$	$-1,1$	$-0,9$	$+1,1$	$+0,1$	$-0,1$	$+0,6$	$-1,3$	$+1,2$	$+1,9$	o
$(12^{2d}1,04^{2d}1)_I$	$+1,1$	$-1,0$	$+0,2$	0	$-1,3$	$-0,5$	$-0,5$	$-0,8$	0	o
$(12^{2d}1,04^{2d}1)_{II}$	$-1,1$	$-0,9$	$-0,2$	0	$+1,3$	$+2,5$	$-0,5$	$+1,8$	$+2,5$	o
$(20^01\ldots04^01)_I$	$+2,8$	$-0,8$	$+1,6$	$-0,1$	$-4,3$	$-3,7$	$-4,0$	$-0,3$	$+0,3$	
$(20^01\ldots04^01)_{II}$	$-0,1$	$-0,5$	0	0	$+0,1$	$+0,4$	0	$+0,1$	$+0,4$	
$(20^01\ldots04^01)_{III}$	$-2,7$	$-0,7$	$-1,4$	$-0,1$	$+4,2$	$+4,7$	$+4,4$	$-0,2$	$+0,3$	
$(20^03\ldots04^03)_I$	$+3,0$	$-0,6$	$+1,3$	$-0,1$	$-4,2$	$-3,8$	$-1,5$	$-2,7$	$-2,3$	o
$(20^03\ldots04^03)_{II}$	$-0,6$	$-0,4$	$-0,1$	0	$+0,7$	$+0,9$	0	$+0,7$	$+0,9$	o
$(20^03\ldots04^03)_{III}$	$-2,4$	$-0,7$	$-1,7$	$-0,1$	$+4,2$	$+4,7$	$+5,5$	$-1,3$	$-0,8$	o
$(21^{1d}1\ldots05^{1d}1)_I$	$+2,9$	$-1,0$	$+0,7$	0	$-3,6$	$-2,8$	$-3,3$ [c]	$-0,3$	$+0,5$	
$(21^{1d}1\ldots05^{1d}1)_{II}$	0	$-0,9$	0	0	0	$+0,7$	$+0,5$ [c]	$-0,5$	$+0,2$	
$(21^{1d}1\ldots05^{1d}1)_{III}$	$-2,9$	$-0,9$	$-0,5$	0	$+3,4$	$+4,1$	$+3,5$ [c]	$-0,1$	$-0,6$	
$(22^{2c}1\ldots06^{2c}1)_I$	$+2,1$	$-1,3$	$-4,4$	$+0,5$	$+1,8$	$+2,9$	$+1,5$	$+0,3$	$+1,4$	o
$(22^{2c}1\ldots06^{2c}1)_{II}$	0	$-1,0$	$-0,2$	0	$+0,2$	$+1,0$	—	—	—	
$(22^{2c}1\ldots06^{2c}1)_{III}$	$-2,1$	$-1,1$	$+3,2$	0	$-1,1$	$-0,2$	—	—	—	
$(22^{2d}1\ldots06^{2d}1)_I$	$+2,1$	$-1,3$	0	0	$-2,1$	$-1,0$	$-2,5$	$+0,4$	$+1,5$	o
$(22^{2d}1\ldots06^{2d}1)_{II}$	0	$-1,1$	0	0	0	$+0,9$	—	—	—	
$(22^{2d}1\ldots06^{2d}1)_{III}$	$-2,1$	$-1,1$	0	0	$+2,1$	$+3,0$	—	—	—	
$(30^01\ldots06^01)_I$	$+3,2$	$-1,3$	$+4,5$	$-0,4$	$-7,3$	$-6,2$	$-5,1$	$-2,2$	$-1,1$	
$(30^01\ldots06^01)_{II}$	$+2,9$	$-0,8$	$+0,9$	0	$-3,8$	$-3,2$	$-3,7$	$-0,1$	$+0,5$	
$(30^01\ldots06^01)_{III}$	$-2,9$	$-0,7$	$-0,6$	0	$+3,5$	$+4,0$	$+3,0$	$+0,5$	$+1,0$	
$(30^01\ldots06^01)_{IV}$	$-3,2$	$-1,0$	$-3,2$	0	$+6,4$	$+7,2$	$+7,0$	$+0,6$	$-0,2$	
$(31^11\ldots07^11)_I$	$+3,1$	$-1,5$	$+1,7$	$-0,2$	$-4,6$	$-3,3$	$-3,0$	$-1,6$	$-0,3$	
$(31^11\ldots07^11)_{II}$	$+1,7$	$-1,1$	$+0,4$	0	$-2,1$	$-1,2$	$-1,3$	$-0,8$	$+0,1$	
$(31^11\ldots07^11)_{III}$	$-1,7$	$-1,0$	$-0,3$	0	$+2,0$	$+2,8$	$+2,7$	$-0,7$	$+0,1$	
$(31^11\ldots07^11)_{IV}$	$-3,1$	$-1,2$	$-1,1$	$-0,1$	$+4,3$	$+5,3$	—	—	—	

(*a*) La valeur donnée par Courtoy pour D_{000} est $13,5 \times 10^{-8}$ cm^{-1}.

(*b*) D'après Courtoy, les lignes marquées du signe o correspondent à des valeurs expérimentales moins précises.

(*c*) Le niveau $(21^{1c}1\ldots05^{1c}1)_{III}$ est affecté par une résonance rotationnelle du second ordre du type de celle étudiée dans la référence [7]. Nous avons calculé ici les valeurs $^*\Delta D_{calc}$ et ΔD_{calc} correspondant aux composantes antisymétriques de la triade qui ne sont pas affectées par cette résonance.

Tableau III

Valeurs [a] *de* $\Delta D = D_{eff}(X_k) - D_{000}$ *pour la molécule* $C^{13}O_2^{16}$

Niveaux X_k	$\delta''_{an\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{an\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{l\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{l\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$^{*}\Delta D_{calc}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{calc} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{obs} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$^{*}\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	
$00^{0}3$	—	—	—	—	0	− 0,2	+ 0,5	− 0,5	− 0,7	
$01^{1}3$	—	—	—	—	0	+ 0,1	+ 0,3	− 0,3	− 0,2	o [b]
$(10^{0}1,02^{0}1)_{I}$	+ 1,3	− 0,4	+ 0,2	0	− 1,5	− 1,3	− 1,2	− 0,2	− 0,3	
$(10^{0}1,02^{0}1)_{II}$	− 1,3	− 0,5	− 0,8	0	+ 2,1	+ 2,4	+ 2,3	− 0,2	+ 0,1	
$(10^{0}3,02^{0}3)_{I}$	+ 1,1	− 0,2	+ 0,1	0	− 1,2	− 1,2	− 0,7	− 0,5	− 0,5	o
$(10^{0}3,02^{0}3)_{II}$	− 1,1	− 0,4	− 0,9	0	+ 2,0	+ 2,2	+ 1,9	+ 0,1	+ 0,3	o
$(11^{1d}1,03^{1d}1)_{I}$	+ 1,4	− 0,6	+ 0,1	0	− 1,5	− 1,1	− 0,8 [c]	− 0,7	− 0,3	o
$(11^{1d}1,03^{1d}1)_{II}$	− 1,4	− 0,7	− 0,4	0	+ 1,8	+ 2,3	+ 2,0 [c]	− 0,2	+ 0,3	o
$(20^{0}1\ldots02^{0}1)_{I}$	+ 3,1	− 0,8	+ 0,7	+ 0,1	− 3,9	− 3,3	− 3,9	0	+ 0,6	
$(20^{0}1\ldots02^{0}1)_{II}$	− 1,3	− 0,6	− 0,4	0	+ 1,7	+ 2,1	+ 1,3	+ 0,4	+ 0,8	
$(20^{0}1\ldots02^{0}1)_{III}$	− 1,8	− 0,9	− 2,5	0	+ 4,3	+ 5,0	+ 4,9	− 0,6	+ 0,1	
$(21^{1}1\ldots05^{1}1)_{I}$	+ 2,4	− 0,9	+ 0,4	0	− 2,8	− 2,1	− 2,8	0	+ 0,7	
$(21^{1}1\ldots05^{1}1)_{II}$	− 0,5	− 0,7	− 0,2	0	+ 0,7	+ 1,2	+ 1,3	− 0,6	− 0,1	
$(21^{1}1\ldots05^{1}1)_{III}$	− 1,9	− 1,0	− 1,1	+ 0,1	+ 2,9	+ 3,7	+ 4,6	− 1,7	− 0,9	
$(30^{0}1\ldots06^{0}1)_{I}$	+ 4,3	− 0,9	+ 2,5	− 0,3	− 6,5	− 5,6	− 5,7	+ 0,8	+ 0,1	
$(30^{0}1\ldots06^{0}1)_{II}$	+ 1,0	− 0,1	+ 0,1	0	− 1,1	− 1,2	− 1,8	+ 0,7	+ 0,6	
$(30^{0}1\ldots06^{0}1)_{III}$	− 2,8	− 0,9	− 1,7	− 0,1	+ 4,6	+ 5,3	+ 5,0	− 0,4	+ 0,3	
$(30^{0}1\ldots06^{0}1)_{IV}$	− 2,5	− 1,1	− 5,2	− 0,6	+ 8,3	+ 9,2	+ 11,0	+ 2,7	− 1,8	

(*a*) La valeur donnée par Courtoy pour D_{000} est $13,7 \times 10^{-8}$ cm^{-1}.

(*b*) D'après Courtoy, les lignes marquées du signe o correspondent à des valeurs de ΔD_{obs} moins précises.

(*c*) Le niveau $(11^{1c}1,03^{1c}1)_{II}$ est affecté par une résonance rotationnelle du second ordre [7]. Nous avons calculé ici les valeurs $^{*}\Delta D_{calc}$ pour les composantes antisymétriques qui ne sont pas affectées par cette résonance.

tableaux pour les niveaux π est la valeur moyenne [11] :

$$\frac{1}{2}\left(\delta''^{\,+}_{an\,I}(X_k) + \delta''^{\,-}_{an\,I}(X_k)\right)$$

Il résulte de la comparaison de nos résultats avec ceux de Courtoy que les différences $\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ sont, en général, inférieures à $0,6.10^{-8}$ cm^{-1}. Pour des valeurs de J voisines de 30 une telle différence introduit dans l'énergie une correction qui n'excède pas l'incertitude sur la détermination expérimentale des niveaux. Les valeurs $^{*}\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ seront comparées à $\Delta D_{calc} - \Delta D_{obs}$ dans l'alinéa D.

C) **Comparaison des valeurs théoriques ΔD avec les résultats expérimentaux de Gordon et McCubbin.** — H. R. Gordon et T. K. McCubbin [11] ont récemment mesuré, pour un certain nombre de transitions du spectre de $C^{12}O_2^{16}$ partant de l'un des niveaux $00^{0}0$, $01^{1}0$, $02^{2}0$, la différence ΔD_{obs} entre les valeurs D_{eff} des niveaux supérieur et inférieur de la transition. Les valeurs théoriques ΔD_{calc} correspondant à ces transitions sont données, selon le niveau inférieur de la transition, par (14) ou l'une des expressions suivantes [12]

[11] Notons que $\delta''^{\,+}_{an\,I}(X_k)$ et $\delta''^{\,-}_{an\,I}(X_k)$ sont les valeurs $\delta''_{an\,I}(X_k)$ relatives, respectivement, aux composantes symétrique et antisymétrique d'un niveau π ; $\delta''_{an\,II}(X_k)$, $\delta''_{l\,I}(X_k)$ et $\delta''_{l\,II}(X_k)$ sont les mêmes pour les deux composantes.

[12] Étant donné qu'il n'y a pas de différence significative entre ΔD_{obs} pour les deux transitions 01^{1c}-$00^{0}0$ et 01^{1d}-$00^{0}0$ nous avons utilisé, pour obtenir ΔD_{calc} des transitions partant soit de $01^{1c}0$, soit de $01^{1d}0$, l'expression (15). Notons que les indices *c* et *d* désignent, respectivement, les composantes symétrique et antisymétrique d'un niveau π.

$$D_{eff}(X_k)-D_{01^10}=-\delta''_{an\,I}(X_k)-\delta''_{an\,II}(X_k)-\delta''_{l\,I}(X_k)-\delta''_{l\,II}(X_k)-\frac{\beta_1+4\beta_2+\beta_3}{2} \quad (15)$$

$$D_{eff}(X_k)-D_{02^20}=-\delta''_{an\,I}(X_k)-\delta''_{an\,II}(X_k)-\delta''_{l\,I}(X_k)-\delta''_{l\,II}(X_k)+\delta''_{l\,I}(02^20)+\delta''_{l\,II}(02^20)-\frac{\beta_1+6\beta_2+\beta_3}{2} \quad (16)$$

$$D_{eff}(X_k)-D_{02^2d_0}=-\delta''_{an\,I}(X_k)-\delta''_{an\,II}(X_k)-\delta''_{l\,I}(X_k)-\delta''_{l\,II}(X_k)-\frac{\beta_1+6\beta_2+\beta_3}{2} \quad (17)$$

Dans le tableau IV sont indiquées, pour chaque transition étudiée et notée dans la première colonne, successivement, les valeurs de $\delta''_{an\,I}(X_k)$, $\delta''_{an\,II}(X_k)$, $\delta''_{l\,I}(X_k)$, $\delta''_{l\,II}(X_k)$ du niveau supérieur de la transition, les valeurs $^*\Delta D_{calc}$ et ΔD_{calc} et, finalement, ΔD_{obs}. La comparaison des deux dernières colonnes de ce tableau montre que la différence entre ΔD_{calc} et ΔD_{obs} n'excède pas, sauf pour deux transitions, l'incertitude expérimentale sur ΔD_{obs}.

correspondant aux transitions $01^{1c}0$-00^00 et $01^{1d}0$-00^00 étudiées par Gordon et McCubbin (cf. tableau IV) montre que les constantes β_s sont significatives. Il paraît donc souhaitable de tenir compte de ces constantes dans une analyse rotationnelle complète des molécules $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$. On pourrait ainsi déterminer des valeurs correctes pour les β_s qu'il serait intéressant de comparer aux valeurs théoriques utilisées dans ce travail et qui sont certainement peu précises. En effet, la complexité des expressions qui donnent β_s en fonction des paramètres moléculaires introduit une grande incertitude sur les valeurs obtenues pour ces constantes.

Remarquons que les expressions de B_{eff} et D_{eff} données dans le paragraphe 2 ont été déterminées en supposant que la contribution à l'énergie due aux éléments matriciels responsables de la résonance de Courtoy étudiée dans la référence [7] peut être calculée par une méthode de perturbation. Or, lorsque ces éléments couplent des niveaux d'énergie voisins et donnent ainsi

TABLEAU IV

Valeurs de $\Delta D = D_{eff}(X_k) - D''$ *pour la molécule* $C^{12}O_2^{16}$

Transition observée X_k — 00^00, 01^10, 02^20	$\delta''_{an\,I}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{an\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{l\,I}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$\delta''_{l\,II}(X_k)$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	$^*\Delta D_{calc}$ $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{calc} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}	ΔD_{obs} $\times 10^{-8}$ cm^{-1}
$01^{1c}0 - 00^00$	—	—	—	—	0	$+0,2_5$	$+0,3 \pm 0,1$
$01^{1d}0 - 00^00$	—	—	—	—	0	$+0,2_5$	$+0,2 \pm 0,1$
$02^{2c}0 - 01^{1c}0$	—	—	$-0,0_4$	0	$+0,0_4$	$+0,3$	$+0,1 \pm 0,8$
$02^{2d}0 - 01^{1d}0$	—	—	—	—	0	$+0,2_5$	$+0,0 \pm 0,1$
$(10^00,02^00)_I - 01^{1c}0$	$+1,8$	$-0,5$	$+0,4$	0	$-2,2$	$-2,2$	$-1,0 \pm 1,0$
$(10^00,02^00)_{II} - 01^{1c}0$	$-1,8$	$-0,4$	$-0,3$	0	$+2,1$	$+2,0$	$+2,3 \pm 1,0$
$(10^01,02^01)_I - 00^00$	$+1,7$	$-0,4$	$+0,4$	0	$-2,1$	$-1,9$	$-1,9 \pm 0,8$
$(10^01,02^01)_{II} - 00^00$	$-1,7$	$-0,5$	$-0,4$	0	$+2,1$	$+2,4$	$+2,5 \pm 0,2$
$(11^{1c}1,03^{1c}1)_I - 01^{1c}0$	$+0,9$	$-0,7$	$+0,2$	0	$-1,1$	$-0,9$	$-1,1 \pm 0,5$
$(11^{1c}1,03^{1c}1)_{II} - 01^{1c}0$	$-0,9$	$-0,7$	$-0,1$	0	$-1,0$	$+1,3$	$+1,3 \pm 0,3$
$(11^{1d}1,03^{1d}1)_I - 01^{1d}0$	$+1,5$	$-0,7$	$+0,2$	0	$-1,7$	$-1,5$	$-1,8 \pm 0,3$
$(11^{1d}1,03^{1d}1)_{II} - 01^{1d}0$	$-1,5$	$-0,7$	$-0,1$	0	$+1,6$	$+1,8$	$+1,8 \pm 0,3$
$(12^{2c}1,04^{2c}1)_I - 02^{2c}0$	$+1,1$	$-1,0$	$-1,2$	$+0,2$	$-0,1$	$+0,2$	$-0,8 \pm 1,0$
$(12^{2d}1,04^{2d}1)_I - 02^{2d}0$	$+1,1$	$-1,0$	$+0,2$	0	$-0,1$	$-1,1$	$-0,8 \pm 0,6$

D) **Discussion sur les constantes β_s.** — Lorsqu'on compare les deux dernières colonnes des tableaux II et III on remarque que l'introduction des constantes β_s dans le calcul de D_{eff} ne paraît pas améliorer de façon sensible les valeurs théoriques de D_{eff}. Pourtant la comparaison des valeurs de $^*\Delta D_{calc}$, ΔD_{calc} et ΔD_{obs} lieu à une résonance rotationnelle forte, comme c'est le cas pour certains niveaux de $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$, on doit résoudre une équation séculaire pour obtenir l'énergie et le calcul précédent de B_{eff} et D_{eff} est modifié. Néanmoins, une discussion détaillée [14] montre que les expressions (12) et (13) restent valables, dans

le cas de résonance de Courtoy, pour tous les niveaux qui ne sont pas en résonance forte ou ne sont pas voisins de deux niveaux en résonance forte. C'est pourquoi nous avons pu utiliser l'expression (13) pour calculer les valeurs D_{eff} relatives à un grand nombre de niveaux de $C^{12}O_2^{16}$ et $C^{13}O_2^{16}$. Signalons que Z. Cihla et A. Chédin ont entrepris une analyse vibro-rotationnelle de ces molécules qui tient compte de la résonance de Fermi, de la résonance du type *l* et de la résonance de Courtoy. Cette analyse qui utilise les résultats expérimentaux de C. P. Courtoy et ceux plus récents, de H. R. Gordon et T. K. McCubbin, de J. et P. Connes et W. S. Benedict et de K. Narahari Rao, permet de déterminer les constantes rotationnelles de plus de deux cents niveaux. Les méthodes utilisées dans l'analyse de Z. Cihla et A. Chédin seront publiées prochainement dans le *Journal of Molecular Spectroscopy*.

L'ensemble de ce travail a été effectué sous la direction de M. G. Amat, Professeur à la Sorbonne, et c'est grâce à son aide constante qu'il a pu être mené à bien. Qu'il trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Mme G. Tarrago, Chargée de Recherches au C. N. R. S. dont l'aide amicale et les conseils m'ont été très précieux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Goldsmith, G. Amat et H. H. Nielsen. — *J. Chem. Physics*, 1956, **24**, 1178 ; 1957, **27**, 838.
G. Amat et H. H. Nielsen. — *J. Chem. Physics*, 1957, **27**, 845 ; 1958, **29**, 665.

[2] G. Amat, H. H. Nielsen, M. Goldsmith, M. L. Grenier-Besson, S. K. Kurtz, G. Tarrago et P. Kupecek. — Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules and Their Application to Rotational and Rotation-Vibration Transitions *(à paraître)*.

[3] M. H. Andrade e Silva et J. Ramadier. — *J. Physique*, 1965, **26**, 246.

[4] M. H. Andrade e Silva et G. Amat. — *J. Mol. Spectr.*, 1962, **9**, 354.

[5] G. Amat et M. H. Andrade e Silva *(à paraître)*.

[6] J. Ramadier et G. Amat. — *J. Phys. et le Radium*, 1958, **19**, 915.

[7] C. P. Courtoy. — *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1959, **73**, 5.

[8] H. H. Nielsen, G. Amat et M. Goldsmith. — *J. Chem. Physics*, 1957, **26**, 1060.

[9] A. Chedin et Z. Cihla. — *Cahier Phys. (à paraître)*.
A. Chedin. — Vibrational Analysis of $C^{13}O_2^{16}$, Air Force Cambridge Research Laboratories (OAR), Scientific Report, n° 1, Contract n° AF 61(052)-911, février 1967.

[10] C. P. Courtoy. — *Can. J. Physics*, 1957, **35**, 608.

[11] H. R. Gordon et T. K. McCubbin, Jr. — *J. Mol. Spectr.*, 1965, **18**, 73 ; 1966, **19**, 137.

[12] S. Maes. — *Cahier Phys.*, 1960, **14**, 116.

[13] G. Amat et M. Pimbert. — *J. Mol. Spectr.*, 1965, **19**, 278.

[14] M. H. Andrade e Silva. — Thèse Doctorat, Université de Paris, 1967 (n° d'enregistrement au C. N. R. S. A. O. 1415).

[15] G. Amat. — *J. Chimie Physique*, 1967, **64**, 91.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL